(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/184380 A1

(51) 国際特許分類:
*G03F 7/11* (2006.01)　　*H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/009438

(22) 国際出願日：　2020年3月5日(05.03.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-044874　2019年3月12日(12.03.2019)　JP

(71) 出願人:日産化学株式会社(**NISSAN CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:緒方 裕斗(**OGATA, Hiroto**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). ▲徳▼永 光(**TOKUNAGA, Hikaru**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 西巻 裕和(**NISHIMAKI, Hirokazu**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 中島 誠(**NAKAJIMA, Makoto**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

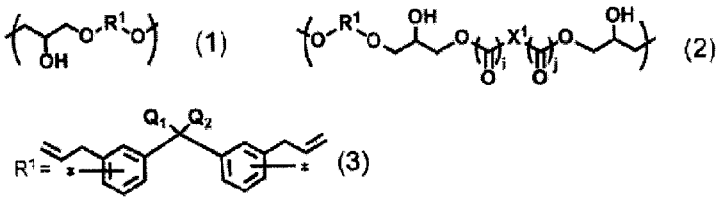
(74) 代理人:特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(**HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE**); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** RESIST UNDERLAYER FILM FORMATION COMPOSITION

(54) 発明の名称： レジスト下層膜形成組成物



(57) **Abstract:** [Problem] The present invention addresses the problem of providing a resist underlayer film formation composition that is capable of exhibiting high reflow properties through a step for applying the composition on a substrate and heating the composition, and that can be flatly applied even on a multilevel substrate so as to enable formation of a planarized film. [Solution] The resist underlayer film formation composition according to the present invention contains an organic solvent and a copolymer having a repeating structural unit represented by formula (1) and/or a repeating unit represented by formula (2). (In formula (1) and formula (2), $R^1$ represents a functional group represented by formula (3), in formula (3), $Q_1$ and $Q_2$ each independently represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1-5 carbon atoms, * represents an end of a bond with an oxygen atom, and in formula (2), $X^1$ represents an organic group having 1-50 carbon atoms, and i and j each independently represent 0 or 1.)

WO 2020/184380 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：【課題】本発明の課題は、基板に塗布し、そしてそれを加熱する工程によって高いリフロー性が発現し、段差基板上でも平坦に塗布でき、平坦化膜を形成することができるレジスト下層膜形成組成物を提供することである。【解決手段】本発明のレジスト下層膜形成組成物は、式（１）で表される繰り返し構造単位及び／又は式（２）で表される繰り返し単位を有する共重合体と有機溶媒とを含むレジスト下層膜形成組成物である。（式（１）及び式（２）中、$R^1$は式（３）で表される官能基を表し、式（３）中、$Q_1$および$Q_2$はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表し、＊は酸素原子との結合端を表し、式（２）中、$X^1$は炭素原子数１～５０の有機基を表し、ｉ及びｊはそれぞれ独立して０又は１を表す。）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： レジスト下層膜形成組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、段差を有する基板上に段差を埋め込み平坦にするための平坦化膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物と、そのレジスト下層膜形成組成物を用いた平坦化されたレジスト下層膜を製造する方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路装置は微細なデザイン設計に従い、加工されうるようにすることが求められている。光リソグラフィー技術により一層微細なレジストパターンを形成するためには、露光波長をより短波長化する必要がある。

ところが、露光波長の短波長化に伴い焦点深度が低下するため、基板上に形成された被膜の平坦化性を一層向上させることが必要とされる。すなわち微細なデザイン設計を持つ半導体装置を製造するためには、特に段差基板に対しより高水準の平坦化膜を形成することができる平坦化技術の確立が重要となってきている。

[0003] これまで、平坦化膜の形成方法としては、例えばレジスト膜の下に形成されるレジスト下層膜を光硬化により形成する方法が開示されている。

側鎖にエポキシ基、オキセタン基を有するポリマーと光カチオン重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物、又はラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有するポリマーと光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献１参照）。

[0004] また、エポキシ基、ビニル基等のカチオン重合可能な反応性基を有するケイ素系化合物と、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献２参照）。

また、側鎖に架橋性官能基（例えばヒドロキシ基）を有するポリマーと架橋剤と光酸発生剤とを含有するレジスト下層膜を用いる半導体装置の製造方

法が開示されている（特許文献３参照）。

[0005] また、光架橋系のレジスト下層膜ではないが、不飽和結合を主鎖又は側鎖に有するレジスト下層膜が開示されている（特許文献４、５参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２００６／１１５０４４号パンフレット

特許文献2：国際公開第２００７／０６６５９７号パンフレット

特許文献3：国際公開第２００８／０４７６３８号パンフレット

特許文献4：国際公開第２００９／００８４４６号パンフレット

特許文献5：特表２００４－５３３６３７

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 従来、光架橋可能な材料として、例えばヒドロキシ基等の熱架橋可能な官能基を有するポリマーと架橋剤と酸触媒（酸発生剤）とを含むレジスト下層膜形成組成物を用いた場合にあっては、基板上に形成された凹凸パターン（例えば、ホールやトレンチ構造）に充填するために該組成物を加熱した際、架橋反応が進行して粘度上昇が生じ、その結果、パターン内部への充填不良が生じるという問題があった。

また、従来のレジスト下層膜を形成する加熱温度は、１８０℃以上の加熱の場合、レジスト下層膜形成組成物が徐々に熱硬化し、リフロー性がよくない問題もあった。

[0008] また、一般にエポキシ基、ビニル基等のカチオン重合可能な反応性基を有するポリマーと酸発生剤とを含むレジスト下層膜形成組成物においては、光照射と加熱とを組み合わせて硬化させるため、手間がかかる。

[0009] さらに、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、レジスト層への露光光の基板からの反射でパターンエッジの形状が崩れ、所望の形状のレジストパターンを形成できず、レジストパターンの寸法の変動やさらには

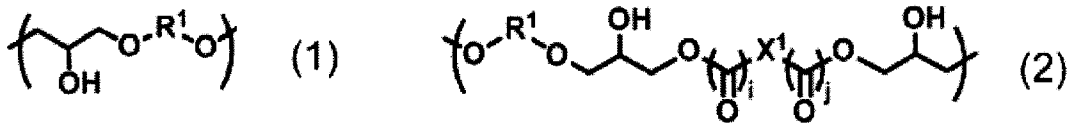
解像不良の原因となる。

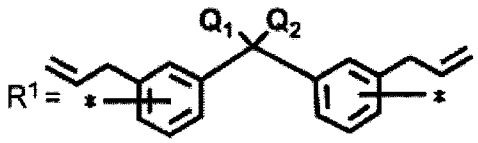
[0010] 従って、本発明の課題はパターンへの充填性が高く、熱収縮が発生しなく、リフロー性がよくかつ反射効果を有する硬化膜の形成が可能な平坦化膜を基板上に形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は第１観点として、式（１）で表される繰り返し構造単位及び／又は式（２）で表される繰り返し単位を有する共重合体と有機溶媒とを含むレジスト下層膜形成組成物に関する。

[化1]

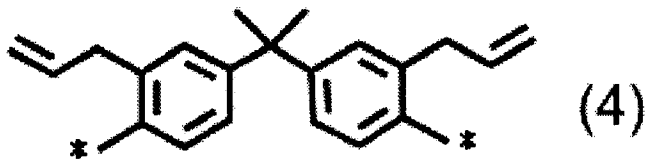



（式（１）及び式（２）中、Ｒ$^{1}$は式（３）で表される官能基を表し、式（３）中、Ｑ$_{1}$およびＱ$_{2}$はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表し、＊は酸素原子との結合端を表し、式（２）中、Ｘ$^{1}$は炭素原子数１～５０の有機基を表し、ｉ及びｊはそれぞれ独立して０又は１を表す）

本発明は第２観点として、前記式（３）で表される官能基が下記式（４）で表される基である観点１記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

[化2]




（式（４）中、＊は酸素原子との結合端を表す）

本発明は第３観点として、前記式（２）で表される繰り返し構造単位にお

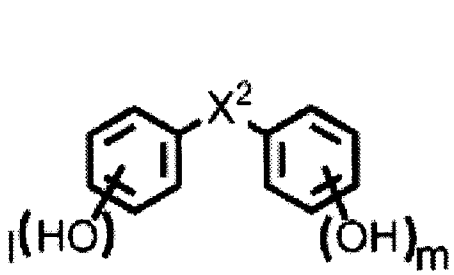
いて、$X^1$は炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の炭化水素基を表すか、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも１つ有する炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の有機基を表すか、又は炭素原子数６乃至２０の芳香族環もしくは炭素原子数３乃至１２の複素環を少なくとも１つ含む二価の有機基を表し、該複素環は硫黄原子又は酸素原子を少なくとも１つ有する、観点１又は観点２に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

本発明は第４観点として、前記共重合体において$R^1$を含むモノマーから形成される繰り返し構造単位を、２５％以上含む観点１乃至観点３のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

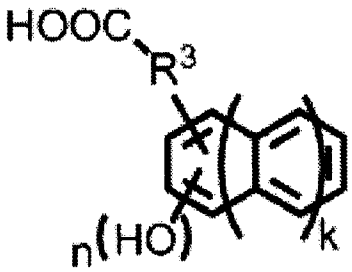
本発明は第５観点として、光架橋剤をさらに含む、観点１乃至観点４のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

本発明は第６観点として、下記式（５）で表される化合物及び／又は式（６）で表される化合物をさらに含む、観点１乃至観点５のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

[化3]



(5)



(6)

（式中、$X^2$はカルボニル基又はメチレン基を表し、ｌ及びｍはそれぞれ独立して０乃至５の整数を表し、３≦ｌ＋ｍ≦１０の関係式を満たし、$R^3$は炭素原子数１乃至４のアルキレン基もしくはアルケニレン基又は単結合を表し、ｋは０又は１を表し、ｎは２乃至４の整数を表す）

本発明は第７観点として、界面活性剤をさらに含む、観点１乃至観点６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

本発明は第８観点として、段差を有する基板に観点１乃至観点７のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し、そしてそれを熱硬化させる加熱工程を含むレジスト下層膜を製造する方法に関する。

本発明は第９観点として、前記加熱工程の加熱温度が２００℃乃至３００℃である観点８に記載のレジスト下層膜を製造する方法に関する。

本発明は第１０観点として、更に露光する露光工程を含む観点９に記載のレジスト下層膜を製造する方法に関する。

本発明は第１１観点として、段差を有する基板に観点１乃至観点７のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し、そしてそれを２５０℃以上で熱硬化させる加熱工程を含み、露光工程を経ずにレジスト下層膜を製造する方法に関する。

## 発明の効果

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成組成物によれば、レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布し、そしてそれを加熱する工程によって高いリフロー性が発現し、段差を有する基板上でも、平坦な膜を形成することができる。また、形成された硬化膜は適切な反射防止効果を有している。

本発明のレジスト下層膜形成組成物によれば、界面活性剤を含むことで、基板に対する塗布性を向上させる効果を有している。

本発明のレジスト下層膜を製造する方法によれば、本発明のレジスト下層膜形成組成物を基板に塗布し、そしてそれを加熱する工程によって高いリフロー性が発現し、段差を有する基板上でも、平坦な膜を形成することができる。また、形成された硬化膜は適切な反射防止効果を有している。

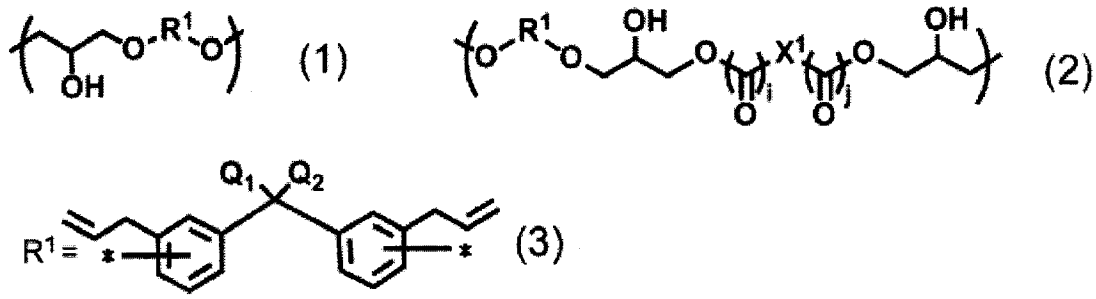
さらに、本発明のレジスト下層膜を製造する方法によれば、加熱と露光二工程を組み合わせて本発明のレジスト下層膜形成組成物を硬化させることもでき、一方、露光工程を経ずに、高温で加熱するのみ本発明のレジスト下層膜形成組成物を硬化させることでも平坦性がある平坦化膜が形成されたため、製造工程が簡略化され、作業効率をよくする効果を有している。

## 発明を実施するための形態

[0013] ＜共重合体＞

本発明のレジスト下層膜形成組成物の必須成分である共重合体は、好ましくは下記式（１）で表される繰り返し構造単位及び／又は下記式（２）で表される繰り返し構造単位を有する共重合体である。

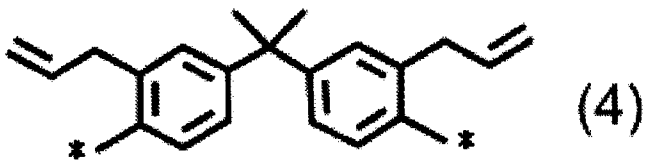
[化4]



（式（１）及び式（２）中、Ｒ[1]は式（３）で表される官能基を表し、式（３）中、Ｑ$_1$およびＱ$_2$はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表し、＊は酸素原子との結合端を表し、式（２）中、Ｘ[1]は炭素原子数１～５０の有機基を表し、ｉ及びｊはそれぞれ独立して０又は１を表す。）

[0014] 好ましく、式（３）のＱ$_1$およびＱ$_2$はそれぞれ独立して水素原子を表す。即ち、式（３）で表される官能基が下記の式（４）で表される基になる。

[化5]



（式（４）中、＊は酸素原子との結合端を表す。）

[0015] 好ましくは、前記共重合体において、Ｒ[1]を含むモノマーから形成される繰り返し構造単位を２５％以上含み、より好ましくは５０％以上含む。

[0016] 好ましくは、式（２）中の基Ｘ[1]が、炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の炭化水素基を表すか、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも１つ有する炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の有機基を表すか、又は炭素原子数６乃至２０の芳香族環もしくは炭素原

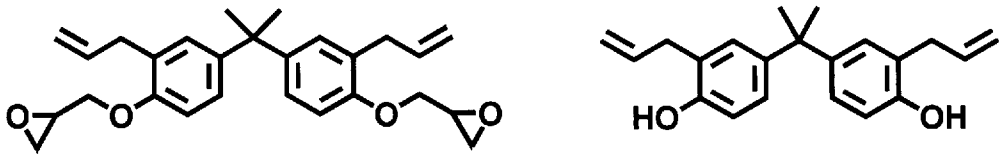
子数３乃至１２の複素環を少なくとも１つ含む二価の有機基を表し、該複素環は硫黄原子又は酸素原子を少なくとも１つ有する。

前記芳香族環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、ピレン環及びクリセン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環である。

前記複素環としては、例えばトリアジン環、シアヌル環、ピリミジン環、イミダゾール環、カルバゾール環が挙げられる。

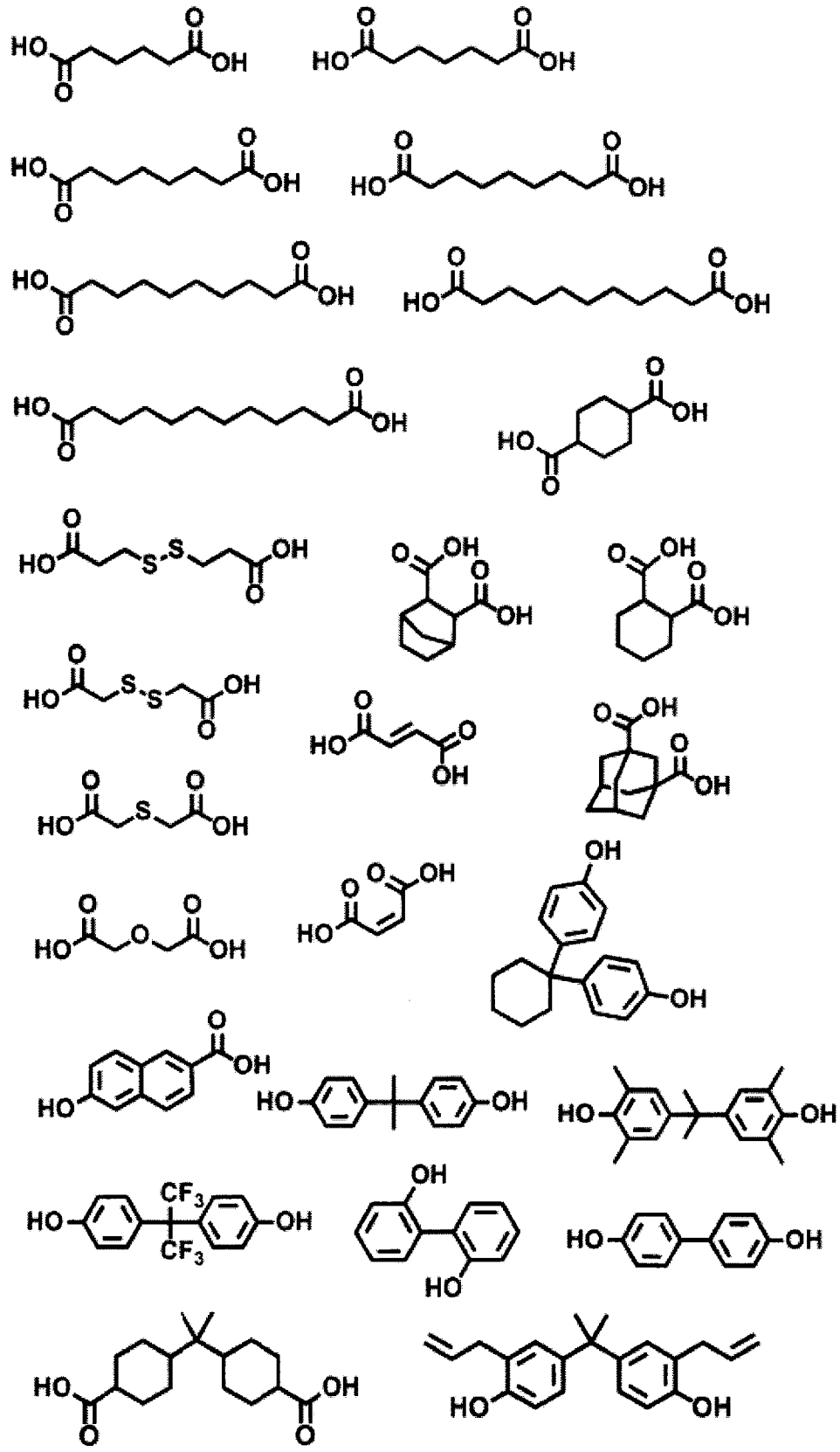
[0017] 下記式で表される化合物は、前記共重合体において前記式（１）で表される繰り返し単位に対応するモノマーの例になる。

[化6]



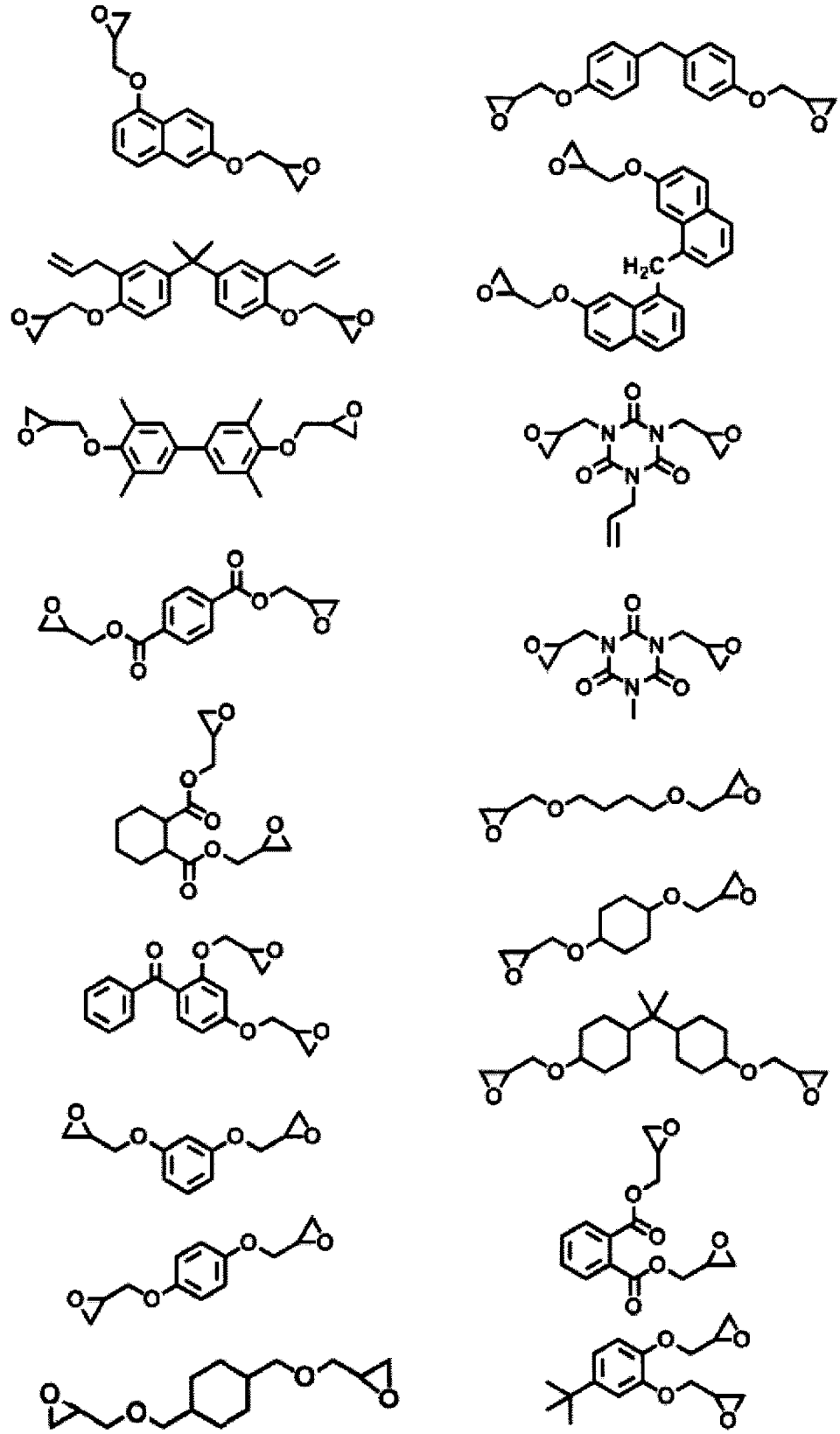

[0018] 下記式で表される化合物は、前記共重合体において前記式（２）で表される繰り返し単位に対応するモノマーの例になる。

[化7]



[0019]

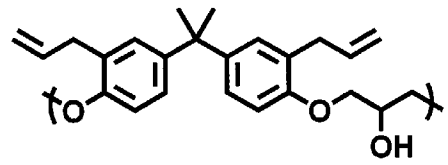
[化8]



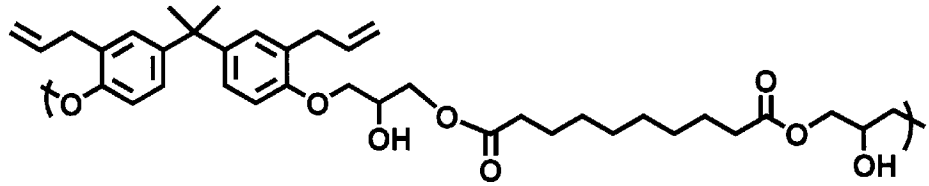
[0020] 上記式（１）で表される繰り返し構造単位及び上記式（２）で表される繰

り返し構造単位を有する共重合体としては、例えば、下記式（１ａ）乃至式（１ｋ）で表される繰り返し構造単位を有する共重合体が挙げられる。

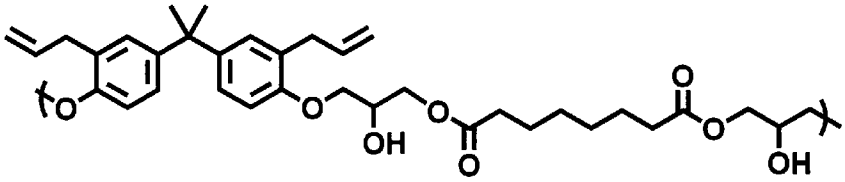
[化9]



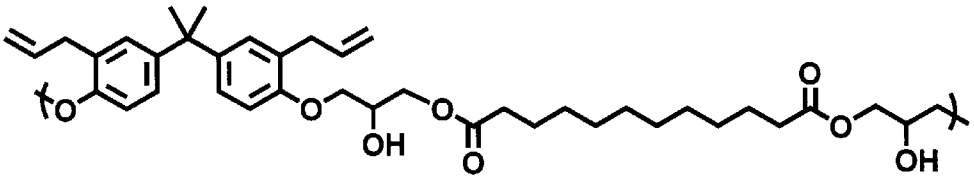
(1a)



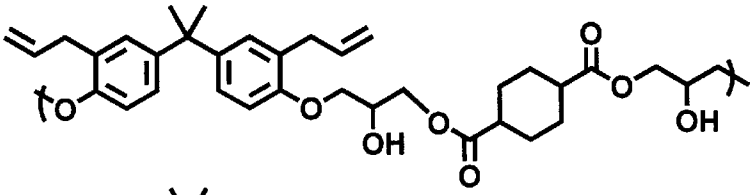
(1b)



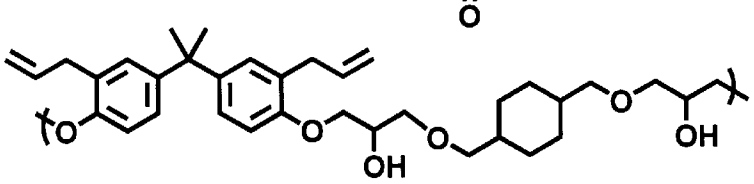
(1c)



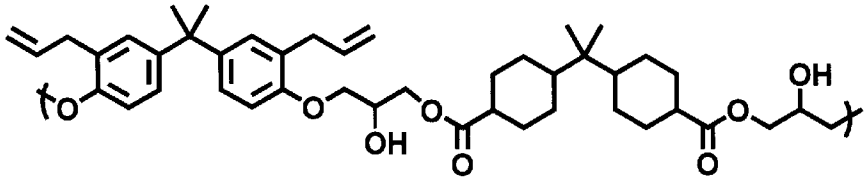
(1d)



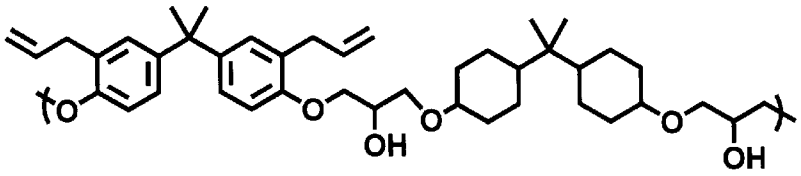
(1e)



(1f)

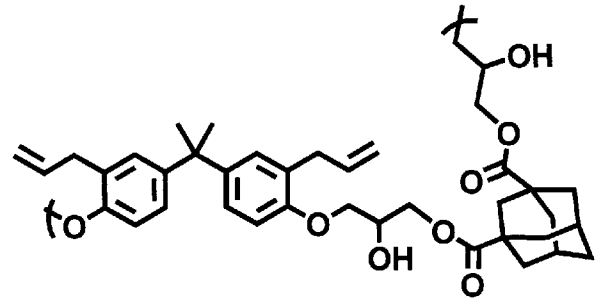


(1g)

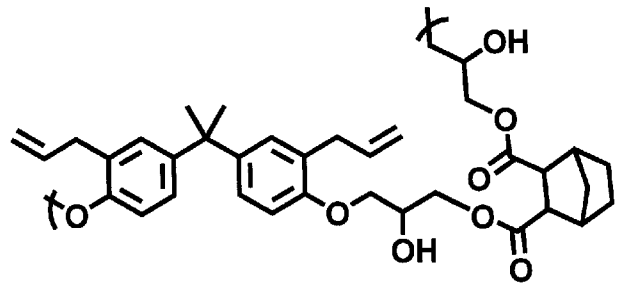


(1h)

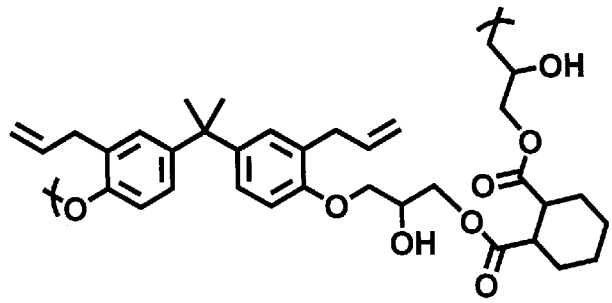
[0021] [化10]



(1i)



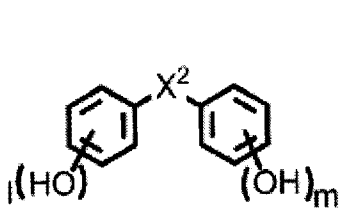
(1j)



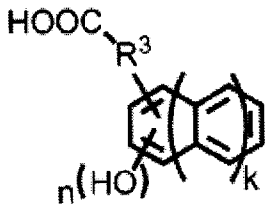
(1k)

[0022] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、任意成分として、式（５）で表される化合物及び／又は式（６）で表される化合物を含有することができる。

[化11]



(5)

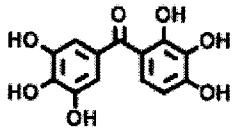


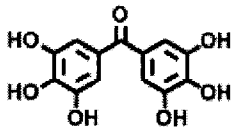
(6)

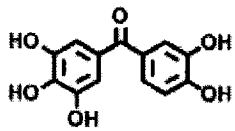
式中、$X^2$はカルボニル基又はメチレン基を表し、ｌ及びｍはそれぞれ独立して０乃至５の整数を表し、３≦ｌ＋ｍ≦１０の関係式を満たし、$R^3$は炭素原子数１乃至４のアルキレン基もしくはアルケニレン基又は単結合を表し、ｋは０又は１を表し、ｎは２乃至４の整数を表す。）

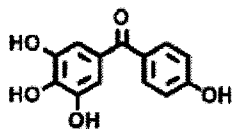
[0023] 前記式（５）で表される化合物として、例えば下記式（５－１）乃至式（５－２０）で表される化合物が挙げられる。

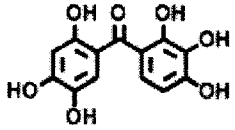
[化12]

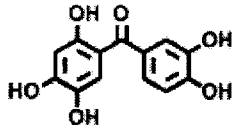

(5-1)

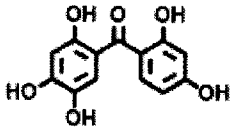

(5-2)

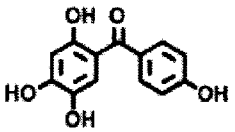

(5-3)

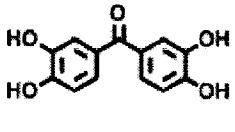

(5-4)

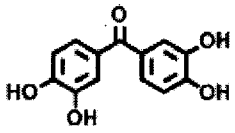

(5-5)

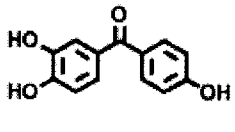

(5-6)

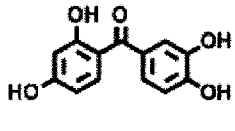

(5-7)

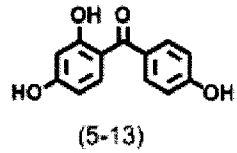

(5-8)

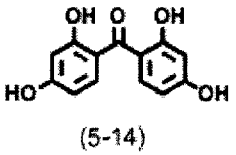

(5-9)

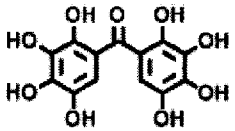

(5-10)

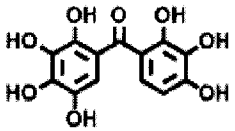

(5-11)

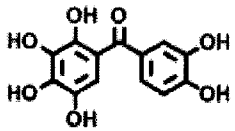

(5-12)

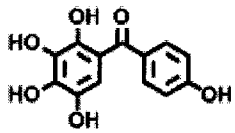

(5-13)

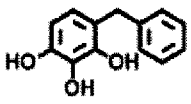

(5-14)

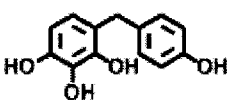

(5-15)


(5-16)


(5-17)

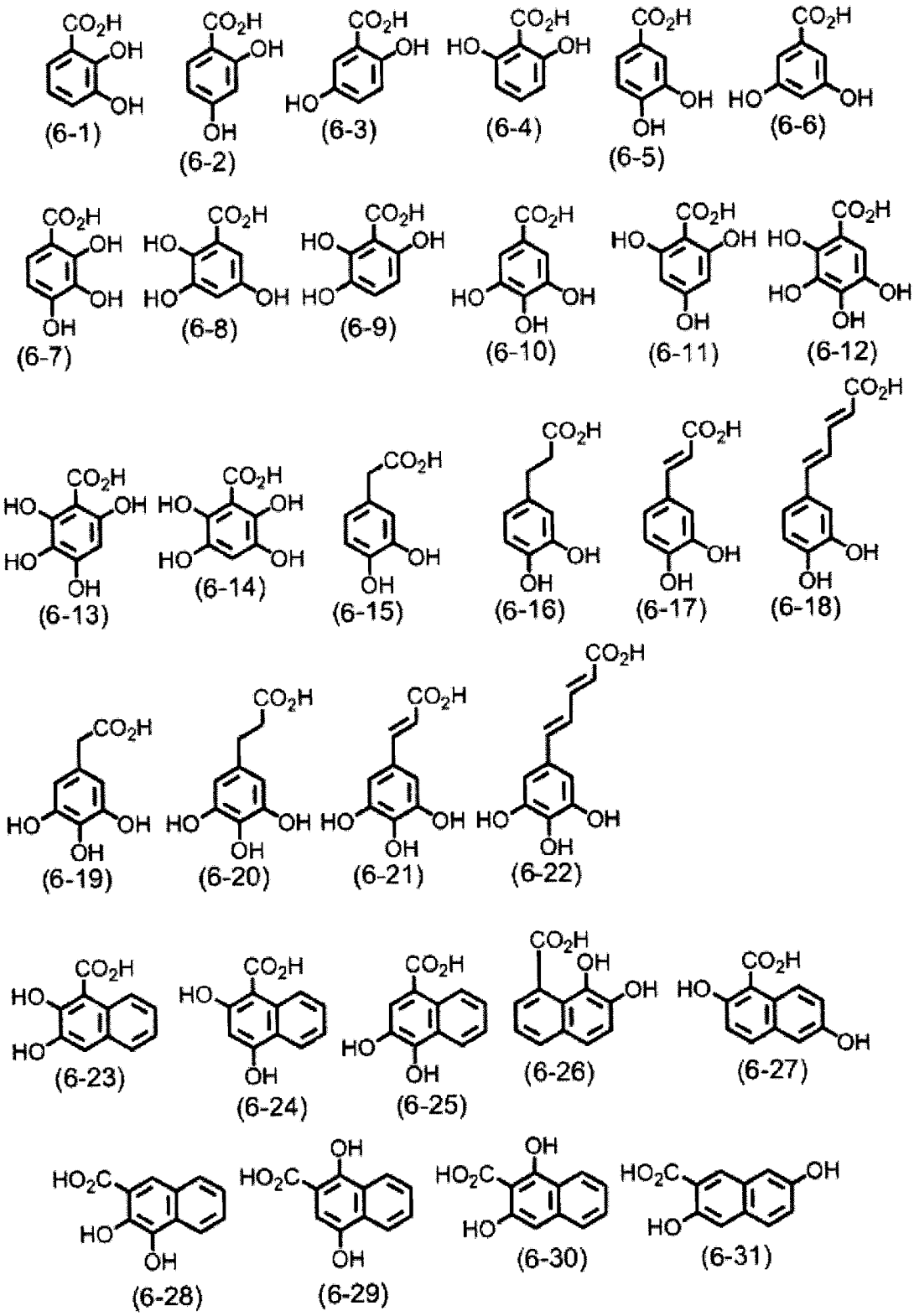

(5-18)


(5-19)


(5-20)

[0024] 前記式（６）で表される化合物として、例えば下記式（６－１）乃至式（６－３１）で表される化合物が挙げられる。

[化13]




[0025] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、前記式（５）で表される化合物及び／又は式（６）で表される化合物を、前記共重合体の含有量１００質量部

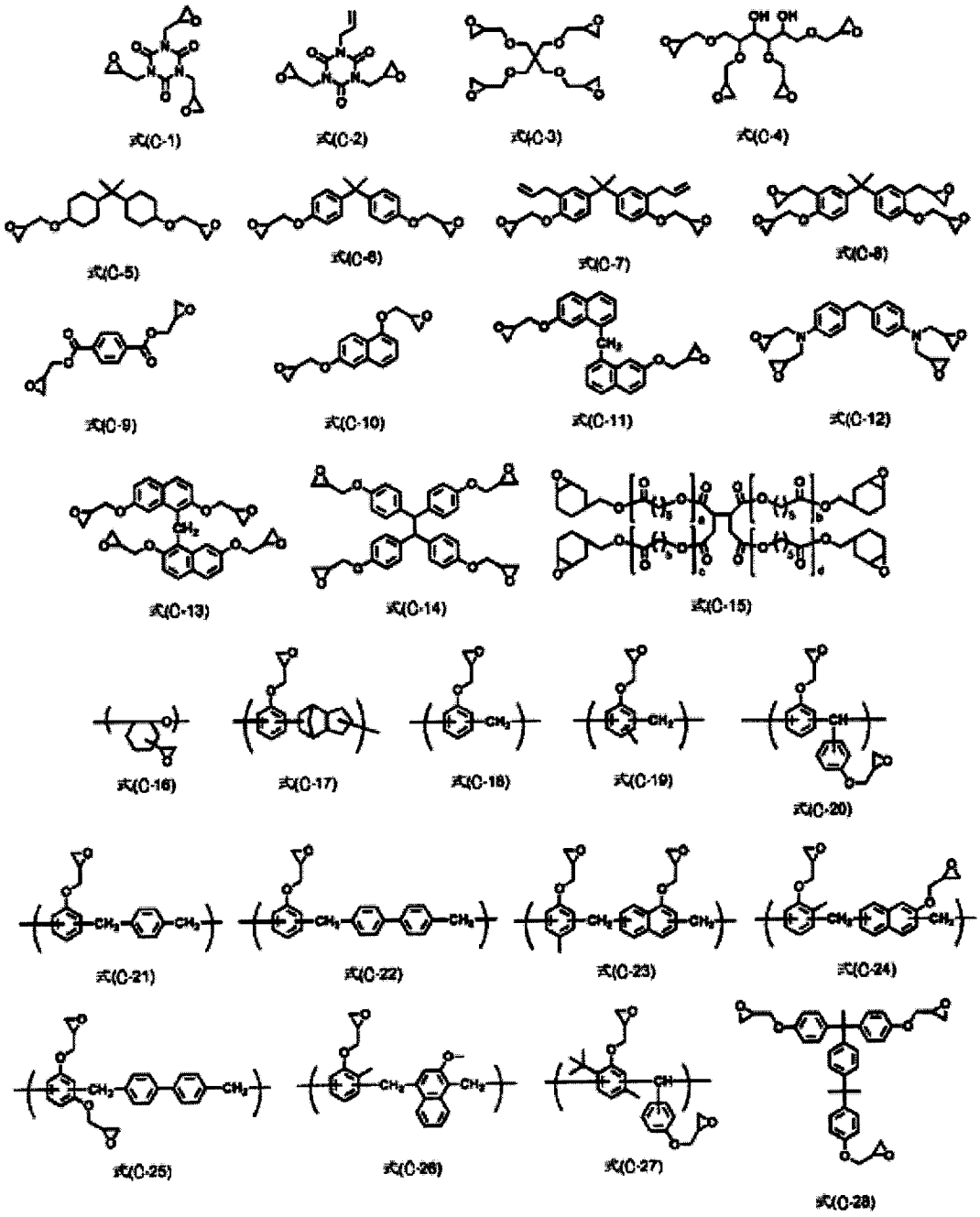
に対し、例えば０．０１質量部乃至６０質量部、好ましくは０．１質量部乃至２０質量部含むことができる。

[0026] ＜光架橋剤＞

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、熱架橋剤が必要ない。光架橋剤に関して、必要に応じて添加することができる。

[0027] 光架橋剤として、例えば、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジル基含有イソシアヌレート、エポキシシクロヘキシル化合物、エポキシ基置換シクロヘキシル化合物、及びこれらの樹脂を挙げることができる。本発明に用いられる光架橋剤は、例えば以下に例示することができる。

[化14]




式（Ｃ－１）は日産化学（株）製、商品名ＴＥＰＩＣ－ＳＳとして入手することができる。

式（Ｃ－２）は四国化成工業（株）製、商品名ＭＡ－ＤＧＩＣとして入手することができる。

式（Ｃ－３）はナガセケムテック（株）製、商品名ＥＸ－４１１として入手することができる。

式（Ｃ－４）はナガセケムテック（株）製、商品名ＥＸ－５２１として入手することができる。

式（Ｃ－７）は日本化薬（株）製、商品名ＲＥ８１０－ＮＭとして入手することができる。

式（Ｃ－８）は昭和電工（株）製、商品名ＢＡＴＧとして入手することができる。

式（Ｃ－９）はナガセケムテック（株）製、商品名ＥＸ－７１１として入手することができる。

式（Ｃ－１０）はＤＩＣ（株）製、商品名ＹＤ－４０３２Ｄとして入手することができる。

式（Ｃ－１１）はＤＩＣ（株）製、商品名ＨＰ－４７７０として入手することができる。

式（Ｃ－１２）は新日鉄住金化学（株）製、商品名ＹＨ－４３４Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－１３）はＤＩＣ（株）製、商品名ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－４７００として入手することができる。

式（Ｃ－１４）は旭有機材工業（株）製、商品名ＴＥＰ－Ｇとして入手することができる。

式（Ｃ－１５）は（株）ダイセル製、商品名エポリード　ＧＴ４０１であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄはそれぞれ０又は１であり、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。

式（Ｃ－１６）は（株）ダイセル製、商品名ＥＨＰＥ－３１５０として入手することができる。

式（Ｃ－１７）はＤＩＣ（株）製、商品名ＨＰ－７２００Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－１８）は日本化薬（株）製、商品名ＥＰＰＮ－２０１として入手することができる。

式（Ｃ－１９）は旭化成エポキシ（株）製、商品名ＥＣＮ－１２２９とし

て入手することができる。

式（Ｃ－２０）は日本化薬（株）製、商品名ＥＰＰＮ－５０１Ｈとして入手することができる。

式（Ｃ－２１）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－２０００Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－２２）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－３０００Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－２３）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－７０００Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－２４）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－７３００Ｌとして入手することができる。

式（Ｃ－２５）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－３５００として入手することができる。

式（Ｃ－２６）はＤＩＣ（株）製、商品名ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－５０００として入手することができる。

式（Ｃ－２７）は日本化薬（株）製、商品名ＦＡＥ－２５００として入手することができる。

式（Ｃ－２８）は日本化薬（株）製、商品名ＮＣ－６０００として入手することができる。

[0028] ＜界面活性剤＞

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、任意成分として、基板に対する塗布性を向上させるために界面活性剤を含むことができる。前記界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモ

ノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕ＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕Ｆ１７１、同Ｆ１７３、同Ｒ－３０、同Ｒ－３０Ｎ、同Ｒ－４０－ＬＭ（ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（スリーエムジャパン（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕ＡＧ７１０、サーフロン〔登録商標〕Ｓ－３８２、同ＳＣ１０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（ＡＧＣ（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また２種以上の組合せで添加することもできる。

[0029] 上記界面活性剤が使用される場合、当該界面活性剤の含有量は、前記共重合体の含有量１００質量部に対し、例えば、０．０１質量部乃至５質量部、好ましくは０．１質量部乃至３質量部である。

[0030] ＜有機溶媒＞

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、上記各成分を適当な有機溶媒に溶解させることによって調製でき、均一な溶液状態で用いられる。そのような有機溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、及びＮ－メチルピロリドンを用いることができる。これらの有機溶媒は単独または２種以上の組合せで使用することができる。さらに、これらの有機溶媒に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点有機溶媒を混合して使用することもできる。

[0031] ＜レジスト下層膜を製造する方法＞

次に本発明のレジスト下層膜形成組成物を用いたレジスト下層膜を製造する方法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ＩＴＯ基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりレジスト下層膜形成組成物を塗布後、ホットプレート上でベーク（加熱）し、レジスト下層膜を形成する。即ち、基板にレジスト下層膜形成組成物を塗布し、そしてそれを高温で加熱する加熱工程を含むレジスト下層膜を製造する方法である。

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、２５０℃までの高温でもレジスト下層膜形成組成物が熱硬化しなく、２５０℃以上の高温で加熱することで熱硬化し、平坦なレジスト下層膜が形成される。

[0032] 本発明において、加熱工程の好ましい加熱温度は２００℃乃至３００℃である。

[0033] ２５０℃以上の高温で加熱する場合、レジスト下層膜形成組成物が熱硬化

し、露光工程を経ずに、レジスト下層膜を形成することができる。

[0034] また本発明において、加熱工程で熱硬化しない下層膜形成組成物に対し、加熱した後、さらに紫外線照射装置により紫外線照射を行う露光工程を追加し、レジスト下層膜形成組成物を光硬化させる方法がある。

露光する光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、ＥＵＶ、波長１３．５ｎｍ）等の化学線であり、例えば２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザー光）、１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザー光）、１７２ｎｍ（キセノンエキシマ光）、１５７ｎｍ（Ｆ２レーザー光）等の波長の光が用いられる。また、露光波長は１５０ｎｍ乃至２４８ｎｍの紫外光を用いることができ、そして１７２ｎｍの波長を好ましく用いることができる。

この露光によりレジスト下層膜の架橋が行われる。露光工程の露光量が１０ｍＪ／ｃｍ$^2$乃至３０００ｍＪ／ｃｍ$^2$とすることができる。この範囲の露光量で光反応が生じ、架橋が形成され、溶剤耐性を生じるものである。

## 実施例

[0035] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の具体例を、下記実施例を用いて説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

[0036] 下記合成例で得られた反応生成物の重量平均分子量の測定に用いた装置等を示す。

装置：東ソー（株）製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ-ＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ-Ｎ（２本）

カラム温度：４０℃

流量：０．３５ｍｌ／分

溶離液：ＴＨＦ

標準試料：ポリスチレン

[0037] 以下の実施例で用いる略記号の意味は、次の通りである。

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

ＲＥ８１０－ＮＭ：ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（下記式（Ａ

））

ＢＰＡ－ＣＡ：２，２－ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（下記式（Ｂ））

Ｅｘ－２１６Ｌ：シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル（下記式（Ｃ））

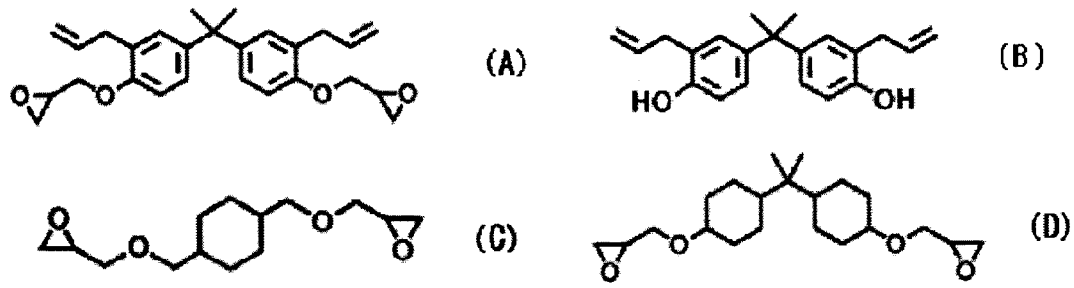
Ｅｘ－２５２：水素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（下記式（Ｄ））

Ｃｉｓ－１，２－Ｃｙｃｌｏｈｅｘａｎｅｄｉｃａｒｂｏｘｙｌｉｃ Ａｃｉｄ：Ｃｉｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＥＨＰＥ－３１５０：２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物

[化15]



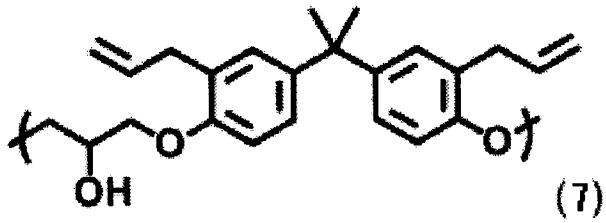

[0038] ＜合成例１＞

ＰＧＭＥ７２．４６ｇに、商品名　ＲＥ８１０－ＮＭ（日本化薬（株）製）２６．００ｇ、商品名　ＢＰＡ－ＣＡ（小西化学（株）製）２０．８１ｇ、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド２．１８ｇ、及びラジカルトラップ剤としてヒドロキノンを０．３２ｇ添加した後、１４０℃で２４時間反応させ、反応生成物を含む溶液を得た。ＰＧＭＥにて２０ｗｔ％溶液へ希釈後、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] ＭＯＮＯＳＰＨＥＲＥ[登録商標]５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１４７．９０ｇと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１４７．９０ｇを加え、６０℃で４時間撹拌後ろ過し

た。

得られた反応生成物のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は１８，０００であった。得られた反応生成物は、下記式（７）で表される構造単位を有する共重合体と推定される。

[化16]



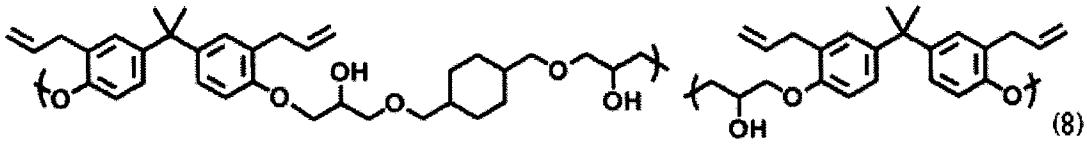
(7)

[0039] ＜合成例２＞

ＰＧＭＥ４８．１０ｇに、商品名　ＲＥ８１０－ＮＭ（日本化薬（株）製）９．００ｇ、商品名　ＢＰＡ－ＣＡ（小西化学（株）製）１４．９８ｇ、商品名　Ｅｘ－２１６Ｌ（ナガセケムテックス（株）製）６．２８ｇ、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド１．５７ｇ、及びラジカルトラップ剤としてヒドロキノンを０．２３ｇ添加した後、１４０℃で２４時間反応させ、反応生成物を含む溶液を得た。メタノール（３２０ｇ、関東化学（株）製）を用いて再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で６０℃、２４時間乾燥し、目的とするポリマー得られた。ＰＧＭＥにて２０ｗｔ％溶液へ調整後、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標]ＭＯＮＯＳＰＨＥＲＥ[登録商標]５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１１．８３ｇと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１１．８１ｇを加え、２５℃乃至３０℃で４時間撹拌後ろ過した。

反応生成物のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は１３，７００であった。得られた反応生成物は、下記式（８）で表される構造単位を有する共重合体と推定される。

[化17]



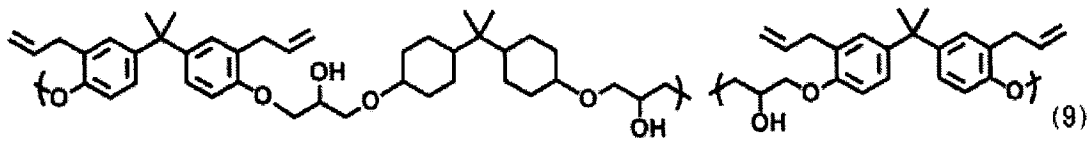
(8)

[0040] ＜合成例３＞

ＰＧＭＥ４８．１０ｇに、商品名　ＲＥ８１０－ＮＭ（日本化薬（株）製）９．００ｇ、商品名　ＢＰＡ－ＣＡ（小西化学（株）製）１４．９８ｇ、商品名　Ｅｘ－２５２（ナガセケムテックス（株）製）８．７６ｇ、触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド１．５７ｇ、及びラジカルトラップ剤としてヒドロキノンを０．２３ｇ添加した後、１４０℃で２４時間反応させ、反応生成物を含む溶液を得た。メタノール（３２０ｇ、関東化学（株）製）を用いて再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で６０℃、２４時間乾燥し、目的とするポリマー得られた。ＰＧＭＥにて２０ｗｔ％溶液へ調整後、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標]ＭＯＮＯＳＰＨＥＲＥ[登録商標]５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１５．０３ｇと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１５．１６ｇを加え、２５℃乃至３０℃で４時間撹拌後ろ過した。

得られた反応生成物のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は１１，３００であった。得られた反応生成物は、下記式（９）で表される構造単位を有する共重合体と推定される。

[化18]



(9)

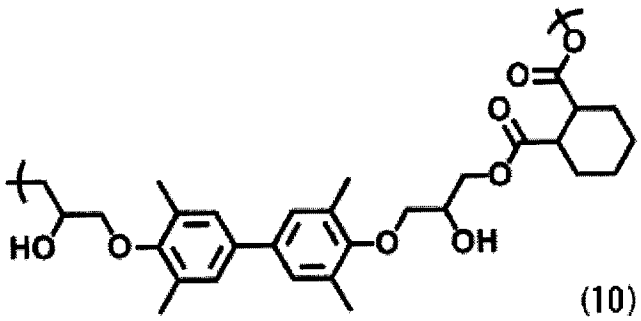
[0041] ＜比較合成例１＞

ＰＧＭＥ１４８．３０ｇに、商品名　ＹＸ４０００（三菱ケミカル（株）製）４０．００ｇ、Ｃｉｓ－１，２－Ｃｙｃｌｏｈｅｘａｎｅｄｉｃａｒｂｏ

ｘｙｌｉｃ Ａｃｉｄ（東京化成工業（株）製）１９．５４ｇ、及び触媒としてエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド４．０１ｇを添加した後、１４０℃で２４時間反応させ、反応生成物を含む溶液を得た。陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] ＭＯＮＯＳＰＨＥＲＥ[登録商標]５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））６４．００ｇと陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））６４．００ｇを加え、２５℃乃至３０℃で４時間撹拌後ろ過した。

得られた反応生成物のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は２，０００であった。得られた反応生成物は、下記式（１０）で表される構造単位を有する共重合体と推定される。

[化19]




(10)

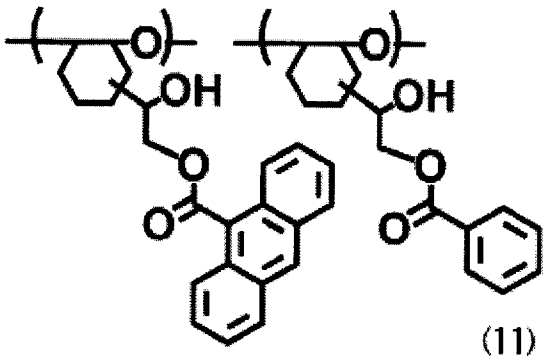
[0042] ＜比較合成例２＞

ＰＧＭＥ７．５７ｇに、ＰＧＭＥＡ１７．６７ｇ、商品名：ＥＨＰＥ－３１５０（（株）ダイセル製）５．００ｇ、９－アントラセンカルボン酸３．１１ｇ、安息香酸２．０９ｇ、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド０．６２ｇを加え、窒素雰囲気下、１３時間加熱還流した。得られた溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト[登録商標]１５ＪＷＥＴ、オルガノ（株））１６ｇ、陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス[登録商標] ＭＯＮＯＳＰＨＥＲＥ[登録商標]５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））１６ｇを加え、２５℃乃至３０℃で４時間撹拌後ろ過した。

得られた反応生成物のＧＰＣ分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は４，７００であった。得られた反応生成物は、下記式

（１１）で表される構造単位を有する共重合体と推定される。

[化20]



(11)

[0043] 〔レジスト下層膜形成組成物の調製〕

＜実施例１＞

前記合成例１で得た、共重合体１．１６ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は２０．１８ｗｔ％）５．７４ｇに、ＰＧＭＥ８．４９ｇ、ＰＧＭＥＡ５．６５ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を０．１２ｇ混合し、５．８質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0044] ＜実施例２＞

前記合成例２で得た、共重合体１．３０ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は１８．０５ｗｔ％）７．２０ｇに、ＰＧＭＥ７．０６ｇ、ＰＧＭＥＡ５．６１ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を０．１３ｇ混合し、６．５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0045] ＜実施例３＞

前記合成例３で得た、共重合体１．３０ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は１８．３８ｗｔ％）７．０７ｇに、ＰＧＭＥ７．１９ｇ、ＰＧＭＥＡ５．６１ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を０．１３ｇ混合し、６．５質量％溶液

とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0046] ＜実施例４＞

前記合成例１で得た、共重合体０．７０ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は２０．１８ｗｔ％）３．４７ｇに、ＰＧＭＥ３．７４ｇ、ＰＧＭＥＡ２．７２ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥＡ溶液を０．０７ｇ混合した。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0047] ＜実施例５＞

前記合成例１で得た、共重合体０．３５ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は２０．１８ｗｔ％）１．７３ｇに、ＧＴ－４０１（ダイセル（株）製、商品名：エポリードＧＴ４０１）２９．６８ｗｔ％ＰＧＭＥＡ溶液１．１８ｇ、ＰＧＭＥ５．１３ｇ、ＰＧＭＥＡ１．６９ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥＡ溶液を０．２８ｇ混合した。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0048] ＜実施例６＞

前記合成例１で得た、共重合体０．７９ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は２０．１８ｗｔ％）３．９０ｇに、ＧＴ－４０１（ダイセル（株）製、商品名：エポリードＧＴ４０１）２９．６８ｗｔ％ＰＧＭＥＡ溶液０．８８ｇ、ＰＧＭＥ６．６５ｇ、ＰＧＭＥＡ３．３６ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥＡ溶液を０．２１ｇ混合した。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0049] ＜比較例１＞

前記比較合成例１で得た、共重合体０．６０ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ、固形分は２６．１８ｗｔ％）２．２９ｇに、ＰＧＭＥ４．８９ｇ、ＰＧＭＥＡ２．７６ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０Ｎ）１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を０．０６０ｇ混合し、６．０質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0050] ＜比較例２＞

前記比較合成例２で得た、共重合体４．５１ｇを含む溶液（溶剤は合成時に用いたＰＧＭＥ/ＰＧＭＥＡ混合溶剤、固形分は２３．２６ｗｔ％）１９．５２ｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（製品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４、日本サイテックインダストリーズ（株）製）１．１４ｇ、ピリジウニムｐ－トルエンスルホナート１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を３．４１ｇ、ＰＧＭＥ５０．６８ｇ、ＰＧＭＥＡ１４．８０ｇ、及び界面活性剤（ＤＩＣ（株）製、商品名：Ｒ－３０）１ｗｔ％ＰＧＭＥ溶液を０．４５ｇ混合し、６．３５質量％溶液とした。その溶液を、孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0051] 〔フォトレジスト溶剤への溶出試験〕

実施例１乃至実施例３、比較例１及び比較例２で調製されたレジスト下層膜形成組成物を、それぞれ、スピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。その後、ホットプレート上で下記表１に示す温度で１分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚０．２μｍ）を形成した。これらのレジスト下層膜を、フォトレジスト溶液に使用される溶剤であるＰＧＭＥ及びＰＧＭＥＡに浸漬し、両溶剤に不溶であることを確認し、その結果を下記表１に“○”で表した。比較例１は両溶剤に溶解した為、これ以上の試験は実施しなかった。

また、実施例４乃至実施例６は前述した実施例１乃至実施例３と同様の試験に加えて、下記表１に示す温度で焼成後にウシオ電機（株）製、ＵＶ照射

ユニット（波長１７２ｎｍ）を用いた紫外線照射装置により、５００ｍＪ／ｃｍ２の紫外線照射を行い、レジスト下層膜（膜厚０．２μｍ）を形成した。その後、実施例１乃至実施例３と同様の試験を実施した。光硬化材料は表１に示す温度の熱で硬化せずに光で硬化させる材料の為、焼成後ではフォトレジスト溶液に溶解し、光照射後に不溶化する傾向を確認した。

[0052] 〔光学パラメーターの試験〕

実施例１乃至実施例６、及び比較例２で調製されたレジスト下層膜形成組成物を、スピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。その後、ホットプレート上で下記表１に示す温度で１分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚０．２μｍ）を形成した。なお、実施例４乃至実施例６は所定温度で焼成後にＵＶ照射ユニット（波長１７２ｎｍ）を用いた紫外線照射装置により、５００ｍＪ／ｃｍ２の紫外線を照射して硬化させた。そして、これらのレジスト下層膜を光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製、ＶＵＶ－ＶＡＳＥ ＶＵ－３０２）を用い、波長１９３ｎｍでの、屈折率（ｎ値）及び減衰係数（ｋ値）を測定した。その結果を下記表１に示す。上記レジスト下層膜が十分な反射防止機能を有するためには、波長１９３ｎｍでのｋ値は０．１以上であることが望ましい。

[0053] [表1]

表１

| | ベーク温度 (deg.C) | 172nm 光照射 (mJ/cm2) | 耐溶剤性 実施例1-3 | | 耐溶剤性 実施例4－6 焼成時 | | 耐溶剤性 実施例4－6 光硬化時 | | 光学パラメーター 193nm | | 平坦化性 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | PGME | PGMEA | PGME | PGMEA | PGME | PGMEA | n値 | k値 | |
| 実施例1 | 300 | － | ○ | ○ | － | － | － | － | 1.47 | 0.53 | ○ |
| 実施例2 | 300 | － | ○ | ○ | － | － | － | － | 1.49 | 0.47 | ○ |
| 実施例3 | 300 | － | ○ | ○ | － | － | － | － | 1.51 | 0.44 | ○ |
| 実施例4 | 215 | 500 | － | － | × | × | ○ | ○ | 1.46 | 0.53 | ○ |
| 実施例5 | 215 | 500 | － | － | × | × | ○ | ○ | 1.50 | 0.43 | ○ |
| 実施例6 | 240 | 500 | － | － | × | × | ○ | ○ | 1.58 | 0.31 | ○ |
| 比較例1 | 300 | － | × | × | － | － | － | － | － | － | － |
| 比較例2 | 215 | － | ○ | ○ | － | － | － | － | 1.64 | 0.26 | × |

[0054] 〔段差基板への被覆試験〕

平坦化性の評価として、２３０ｎｍ膜厚のＳｉＯ２基板で、トレンチ幅５０ｎｍ、ピッチ１００ｎｍのトレンチパターンエリア（ＴＲＥＮＣＨ）とパターンが形成されていないオープンエリア（ＯＰＥＮ）の被覆膜厚の比較を行った。実施例１乃至実施例６、及び比較例２のレジスト下層膜形成組成物

を上記基板上に２００ｎｍの膜厚で塗布後、ホットプレート上で上記表１に示す温度で１分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚０．２μｍ）を形成した。なお、実施例４乃至実施例６は所定温度で焼成後にＵＶ照射ユニット（波長１７２ｎｍ）を用いた紫外線照射装置により、５００ｍＪ／ｃｍ２の紫外線を照射して硬化させた。この基板の段差被覆性を日立ハイテクノロジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（Ｓ－４８００）を用いて観察し、段差基板のトレンチエリア（パターン部）とオープンエリア（パターンなし部）との膜厚差（トレンチエリアとオープンエリアとの塗布段差でありＢｉａｓと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。各エリアでの膜厚と塗布段差の値を表２に示した。平坦化性評価はＢｉａｓ（塗布段差）の値が小さいほど、平坦化性が高い。

[0055] [表2]

表２

| | Dense | OPEN | Dense/OPEN |
|---|---|---|---|
| | 膜厚(nm) | 膜厚(nm) | 塗布段差(nm) |
| 実施例1 | 157 | 183 | 26 |
| 実施例2 | 149 | 189 | 40 |
| 実施例3 | 151 | 179 | 28 |
| 実施例4 | 191 | 175 | 16 |
| 実施例5 | 179 | 165 | 14 |
| 実施例6 | 183 | 174 | 9 |
| 比較例1 | - | - | - |
| 比較例2 | 135 | 212 | 77 |

平坦化性を比較すると、実施例１乃至実施例６の結果はパターンエリアとオープンエリアとの塗布段差が、比較例２の結果よりも小さいことから、実施例１乃至実施例６のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は平坦化性が良好と言える。更に、実施例１と実施例４は同じ組成の材料であるが、光硬化を利用することで同じ材料の平坦化性を高めることが可能である。

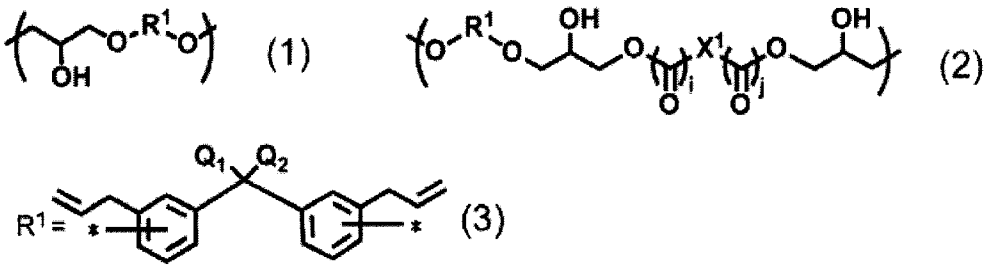
## 産業上の利用可能性

[0056] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は基板に塗布後、加熱工程によって高いリフロー性が発現し、段差を有する基板上でも平坦に塗布でき、平坦な膜を形成することができる。また、適切な反射防止効果を有しているため、レジスト下層膜形成組成物として有用である。

# 請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表される繰り返し構造単位及び／又は式（２）で表される繰り返し単位を有する共重合体と有機溶媒とを含むレジスト下層膜形成組成物。

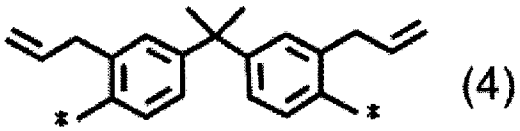
[化1]



（式（１）及び式（２）中、Ｒ[1]は式（３）で表される官能基を表し、式（３）中、Ｑ$_1$およびＱ$_2$はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数１～５のアルキル基を表し、＊は酸素原子との結合端を表し、式（２）中、Ｘ[1]は炭素原子数１～５０の有機基を表し、ｉ及びｊはそれぞれ独立して０又は１を表す）

[請求項2] 前記式（３）で表される官能基が下記式（４）で表される基である請求項１記載のレジスト下層膜形成組成物。

[化2]



（式（４）中、＊は酸素原子との結合端を表す）

[請求項3] 前記式（２）で表される繰り返し構造単位において、Ｘ[1]は炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の炭化水素基を表すか、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも１つ有する炭素原子数２乃至２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の二価の有機基を表すか、又は炭素原子数６乃至２０の芳香族環もしくは炭素原子数３乃至１２の複素環を少なくとも１つ含む二価の有機基を表し、該複素環は硫黄原

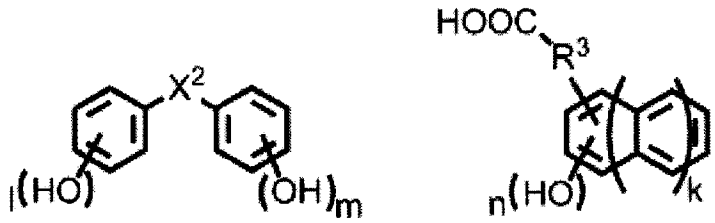
子又は酸素原子を少なくとも１つ有する、請求項１又は請求項２に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4] 前記共重合体においてＲ[1]を含むモノマーから形成される繰り返し構造単位を、２５％以上含む請求項１乃至請求項３のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] 光架橋剤をさらに含む、請求項１乃至請求項４のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 下記式（５）で表される化合物及び／又は式（６）で表される化合物をさらに含む、請求項１乃至請求項５のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[化3]




(5) (6)

（式中、Ｘ[2]はカルボニル基又はメチレン基を表し、ｌ及びｍはそれぞれ独立して０乃至５の整数を表し、３≦ｌ＋ｍ≦１０の関係式を満たし、Ｒ[3]は炭素原子数１乃至４のアルキレン基もしくはアルケニレン基又は単結合を表し、ｋは０又は１を表し、ｎは２乃至４の整数を表す）

[請求項7] 界面活性剤をさらに含む、請求項１乃至請求項６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] 段差を有する基板に請求項１乃至請求項７のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し、そしてそれを熱硬化させる加熱工程を含むレジスト下層膜を製造する方法。

[請求項9] 前記加熱工程の加熱温度が２００℃乃至３００℃である請求項８に記載のレジスト下層膜を製造する方法。

[請求項10] 更に露光する露光工程を含む請求項９に記載のレジスト下層膜を製造する方法。

[請求項11] 段差を有する基板に請求項１乃至請求項７のいずれか１項記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し、そしてそれを２５０℃以上で熱硬化させる加熱工程を含む、露光工程を経ずにレジスト下層膜を製造する方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/009438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F 7/11(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11 502; H01L21/30 578

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/11; H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | WO 2018/016615 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 25.01.2018 (2018-01-25) claims, examples 27, 32, 42, 47, paragraphs [0498]-[0518], [0588] | 1-5, 7-11<br>6 |
| X<br>Y | WO 2018/203540 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 08.11.2018 (2018-11-08) claims, synthesis example 7, example 11, paragraphs [0075]-[0077] | 1-4, 6-9, 11<br>5, 10 |
| Y | WO 2019/031556 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 14.02.2019 (2019-02-14) claims, examples | 5, 10 |
| A | JP 2018-063382 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19.04.2018 (2018-04-19) claims, examples | 1-11 |
| A | WO 2018/190380 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 18.10.2018 (2018-10-18) claims, examples | 1-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 April 2020 (21.04.2020) | 26 May 2020 (26.05.2020) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/009438

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| WO 2018/16615 A1 | 25 Jan. 2018 | CN 109476576 A | |
| | | KR 10-2019-0033536 A | |
| | | TW 201817699 A | |
| WO 2018/203540 A1 | 08 Nov. 2018 | TW 201906888 A | |
| WO 2019/031556 A1 | 14 Feb. 2019 | TW 201920524 A | |
| JP 2018-063382 A | 19 Apr. 2018 | US 2018/0107116 A1 | |
| | | claims, examples | |
| | | EP 3309615 A1 | |
| | | KR 10-2018-0041594 A | |
| | | CN 108373856 A | |
| | | TW 201832928 A | |
| WO 2018/190380 A1 | 18 Oct. 2018 | CN 110546568 A | |
| | | TW 201903045 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/009438

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/11(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11 502; H01L21/30 578

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/11; H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２０年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | WO 2018/016615 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 25.01.2018 (2018-01-25)<br>請求の範囲，実施例27，32，42，47，[0498]-[0518]，[0588] | 1-5，7-11 |
| A | | 6 |
| X | WO 2018/203540 A1 (日産化学株式会社) 08.11.2018 (2018-11-08)<br>請求の範囲，合成例7，実施例11，[0075]-[0077] | 1-4，6-9，11 |
| Y | | 5，10 |
| Y | WO 2019/031556 A1 (日産化学株式会社) 14.02.2019 (2019-02-14)<br>請求の範囲，実施例 | 5，10 |
| A | JP 2018-063382 A (信越化学工業株式会社) 19.04.2018 (2018-04-19)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-11 |
| A | WO 2018/190380 A1 (日産化学株式会社) 18.10.2018 (2018-10-18)<br>請求の範囲，実施例 | 1-11 |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 21.04.2020 | 26.05.2020 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高橋　純平 2H 5706
電話番号 03-3581-1101 内線 3231

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/009438

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2018/016615 A1 | 25.01.2018 | CN 109476576 A | |
| | | KR 10-2019-0033536 A | |
| | | TW 201817699 A | |
| WO 2018/203540 A1 | 08.11.2018 | TW 201906888 A | |
| WO 2019/031556 A1 | 14.02.2019 | TW 201920524 A | |
| JP 2018-063382 A | 19.04.2018 | US 2018/0107116 A1 | |
| | | Claims, Examples | |
| | | EP 3309615 A1 | |
| | | KR 10-2018-0041594 A | |
| | | CN 108373856 A | |
| | | TW 201832928 A | |
| WO 2018/190380 A1 | 18.10.2018 | CN 110546568 A | |
| | | TW 201903045 A | |